Д. т. н. **А. П. Гаршин**[1] (✉), к. т. н. **В. И. Кулик**[2], к. т. н. **А. С. Нилов**[2]

[1] *ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия*

[2] *ФГБОУ ВО «Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» имени Д. Ф. Устинова», Санкт-Петербург, Россия*

УДК 666.762.8:66.02

АНАЛИЗ ВОЗНИКНОВЕНИЯ, ХАРАКТЕРИСТИКА И СПОСОБЫ МИНИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДЕФЕКТОВ В КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ С SiC-МАТРИЦЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ

Сформулированы основные технологические дефекты, характерные для керамоматричных композитов (КМК) с SiC-матрицей, получаемых методами жидкофазного силицирования: объемная и поверхностная сегментация КМК, неоднородность процесса силицирования, деградация углеродных и SiC-волокон от расплава Si, наличие микротрещин, открытых и закрытых пор, внутреннее растрескивание и вспучивание конечного КМК. Проанализированы причины их возникновения и показано, что большинство дефектов являются следствием сложных физико-химических и теплофизических явлений, сопровождающих базовые модификации данной технологии. Для основных технологических дефектов сформулированы практические рекомендации для их недопущения или минимизации их влияния на эксплуатационные характеристики конечного материала. Показана необходимость проведения специальных исследований по оптимизации состава полуфабрикатов и режимов всех стадий технологического процесса с целью получения КМК с минимальной дефектностью и максимально высокими эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: *керамоматричные композиты (КМК), полимерные композиты, углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), процессы жидкофазного силицирования, процессы карбонизации, армирующие волокна, технологические дефекты, защитное покрытие.*

ВВЕДЕНИЕ

Среди современных конструкционных материалов особое место занимают жаростойкие керамоматричные композиты (КМК), армированные различными типами волокон. В качестве матриц для КМК используются керамические материалы на основе оксидов, карбидов, нитридов и боридов (Al_2O_3, SiO_2, SiC, Si_3N_4, BN, AlN, TiB_2, B_4C и др.). Однако наибольшее практическое применение в настоящее время получили КМК на основе SiC-матрицы, армированные карбидкремниевыми и углеродными волокнами. Эти композиты характеризуются уникальным комплексом физико-механических, электромагнитных, теплофизических и триботехнических свойств и способны функционировать в условиях воздействия высоких температур, агрессивных и радиационных сред.

✉

А. П. Гаршин
E-mail: apgarshin@gmail.com

КМК с SiC-матрицей могут быть получены с помощью различных жидко- и газофазных технологических методов [1]: процессов на основе инфильтрации углеродсодержащей заготовки расплавом кремния (процессы LSI — Liquid Silicon Infiltration); процессов, основанных на высокотемпературном пиролизе полимерных связующих, которыми пропитывают пористый каркас (процессы PIP — Polymer Infiltration and Pyrolysis) с образованием твердого SiC-матричного остатка; газофазного уплотнения пористых волокнистых каркасов в процессе фильтрации газообразных химических реагентов (прекурсоров), их термического разложения и газофазного химического осаждения матричного материала на поверхность нагретых армирующих волокон (процессы CVI — Chemical Vapor Infiltration).

Максимальный достигаемый уровень эксплуатационных характеристик композитов с SiC-матрицей во многом зависит от состава, структуры и методов получения КМК, а степень его снижения определяется прежде всего технологическими дефектами, возникающими на различных этапах реализации технологического процесса формования изделия из КМК. Согласно ГОСТ Р 56465–2015 к технологическим дефектам КМК относят инородные включения, поверхностное выкрашивание, поры, раковины и др. [2].

Одной из базовых технологий получения КМК с SiC-матрицей является метод LSI, основанный на механизме реакционного спекания пористой углеродсодержащей заготовки в процессе фильтрации через нее расплава кремния. В результате химического взаимодействия между расплавом и углеграфитовым материалом заготовки образуется конечный продукт — карбидкремниевая матрица. Применительно к волокнисто-армированным КМК эта жидкофазная технология имеет несколько модификаций, отличающихся прежде всего способом введения в волокнистый каркас углеродного наполнителя. Наиболее часто встречаются две модификации [1]: пропитка армирующего материала суспензией, содержащей углеграфитовый порошок, и пропитка полимерным связующим с последующей карбонизацией связующего и образованием в межволоконном пространстве кокса — углеродной матрицы, т. е. получение полуфабриката на основе углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ).

Вторая модификация является одним из наиболее экономически перспективных технологических способов получения КМК с SiC-матрицей, армированной углеродными волокнами (УВ). Данная модификация процесса LSI, в отличие от других методов получения карбидкремниевых КМК, отличается сложным сочетанием различных физико-химических и теплофизических процессов, таких как карбонизация полимерного связующего, сопровождающаяся выделением газообразных продуктов, их удалением и образованием пористой среды; фильтрация расплава кремния в пористую среду заготовки; химическое взаимодействие кремния с углеграфитовыми компонентами заготовки с образованием на поверхности пор слоя SiC; твердофазная диффузия атомов углерода и кремния через слой образующегося SiC и их взаимодействие в объеме этого слоя или на поверхности поры (именно твердофазная диффузия становится основным лимитирующим фактором процесса после образования первичного слоя SiC на поверхности пор); образование на различных стадиях процесса термоупругих напряжений вследствие различия ТКЛР компонентов материала. Все эти процессы при тех или иных условиях могут быть причиной возникновения технологических дефектов КМК, к наиболее характерным из которых для процесса LSI относятся: объемная и поверхностная сегментация КМК, неоднородность процесса силицирования и, как следствие, состава материала по объему КМК, деградация углеродных и SiC-волокон от расплава Si, наличие микротрещин, открытых и закрытых пор, внутреннее растрескивание и вспучивание (выкрашивание) конечного КМК.

ОБЪЕМНАЯ И ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГМЕНТАЦИЯ КМК

Этот тип дефектов в наибольшей степени характерен для композитов слоистой структуры. Известно, что структура слоистого КМК характеризуется ярко выраженной сегментацией армирующих элементов — разделением пучков волокон на продольные сегменты. В работе [3] утверждается, что при температуре карбонизации выше 500 °С в процессе пиролиза полимерной матрицы в композите создается напряженно-деформированное состояние, связанное с разницей ТКЛР УВ и полимерной (углеродной) матрицы и уменьшением объема матрицы (приблизительно на 50–70 % от объема исходного полимерного связующего). Так как сокращению матрицы препятствуют армирующие волокна, то макроскопическая усадка композитов существенно ниже. При этом в направлении укладки волокон усадка близка к нулю, тогда как сокращение матрицы в поперечном направлении приводит к микроскопической сетке достаточно широких продольных трещин в УУКМ с образованием сегментов, содержащих 300–500 индивидуальных волокон. Сквозная эволюция структуры слоистого материала при его преобразовании по схеме углепластик – УУКМ – КМК показана на рис. 1. Характерная внутренняя структура КМК образуется именно на стадии карбонизации (см. рис. 1, *б*), т. е. на стадии получения полуфабриката из УУКМ.

На рис. 2 показаны структуры КМК на основе углеволокнистых тканей (см. рис. 2, *а*) [4] и на основе укладываемых поочередно слоев из однонаправленных и из коротко рубленных волокон, прошитых в поперечном направлении (см. рис. 2, *б*) [5]. Несмотря на явные различия в форме армирующего материала, в этих образцах четко просматривается сегментация структуры, что снижает механические характеристики КМК. Заполняющий эти поровые каналы жидкий не прореагировавший с углеродом матрицы Si (см. рис. 1, *в*, светлое) при затвердевании увеличивает свой объем на 9–10,5 % [6], что в итоге приводит к возникновению дополнительных внутренних растягивающих напряжений в конечном КМК. Необходимо иметь в виду, что возможное присутствие в матрице свободного

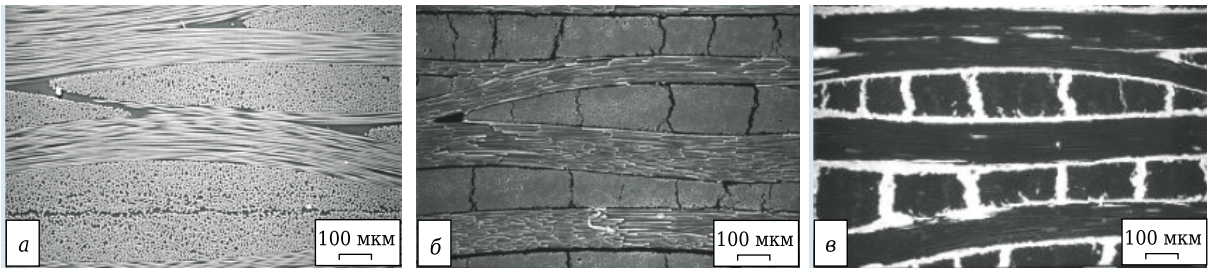

Рис. 1. Эволюция структуры тканого слоистого композиционного материала: *а* — углепластик; *б* — УУКМ; *в* — КМК системы C_f/C–SiC [3]

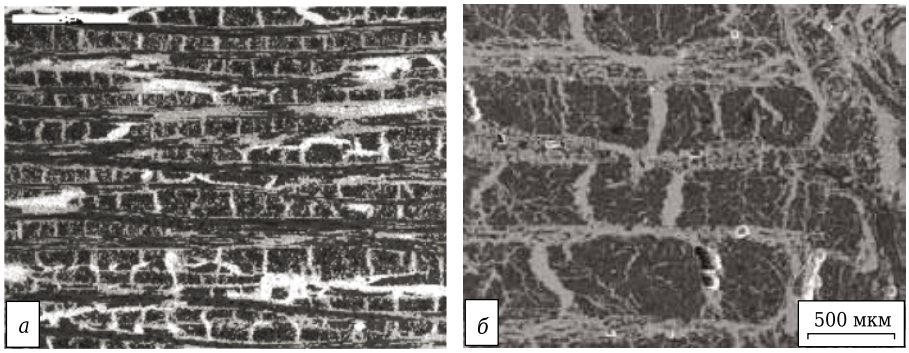

Рис. 2. Микрофотографии структуры различных типов КМК: *а* — КМК на основе углеволокнистых тканей; *б* — КМК на основе слоев из однонаправленных и из коротко рубленных волокон, прошитых в поперечном направлении

остаточного кремния понижает жаростойкость и сопротивление ползучести композита.

Одним из основных способов измельчения объемной сегментации КМК является создание хаотично-армированных КМК квазиизотропной структуры с использованием коротких УВ. Особый интерес представляют недавно разработанные армирующие углеволокнистые каркасы органоморфных композитов с небольшими и однородными по размерам порами (от нескольких до десятков микрометров) [7]. Хаотично-армированные КМК имеют, как правило, меньшие прочностные и модульные характеристики по сравнению со слоистыми КМК с непрерывными ориентированными УВ.

Иногда для однородных по структуре КМК выделяют поверхностную сегментацию, которую следует рассматривать как разновидность объемной сегментации, и, соответственно, все проблемы с ее возникновением и методы, направленные на ее минимизацию, аналогичны изложенным выше.

НЕОДНОРОДНОСТЬ ПРОЦЕССА СИЛИЦИРОВАНИЯ ПО ОБЪЕМУ КМК

Эффективное и однородное образование SiC во всем объеме силицируемого материала зависит от обеспечения свободного доступа расплава Si к углеграфитовым компонентам матрицы. Главными магистралями доставки кремния во внутренний объем углеродсодержащего полуфабриката (например, УУКМ) являются сквозные поры, образующиеся как при пиролизе полимерного связующего на этапе карбонизации углепластика, так и за счет рассмотренной выше сегментации УУКМ. Поэтому сегментация УУКМ, являясь с одной стороны негативным моментом, с другой — является принципиально важным фактором для последующего протекания процесса инфильтрации расплава Si в пористую структуру УУКМ и образования конечной микроструктуры КМК, которая характеризуется существенной неоднородностью состава в объеме получаемого композита. При такой крупноблочной сегментированной структуре УУКМ область активного действия расплава Si преимущественно ограничивается взаимодействием с углеродом, лежащим вдоль стенок этих магистральных каналов. Образующиеся в магистральных межпучковых порах слои SiC препятствуют доступу поступающего Si во внутрипучковое пространство волокнистого армирующего каркаса материала. В результате в межпучковом пространстве углеродного армирующего волокнистого каркаса образуется матрица, состоящая из SiC и остаточного Si, связывающая сегменты углеродных волокон, тогда как внутри сегментов сохраняется преимущественно углеродная матрица, связывающая углеродные волокна [3, 5] (рис. 3).

В работе [8] приведены результаты исследования микроструктуры и химического состава КМК с SiC-матрицей, получаемых методом LSI карбонизированных углепластиков на основе

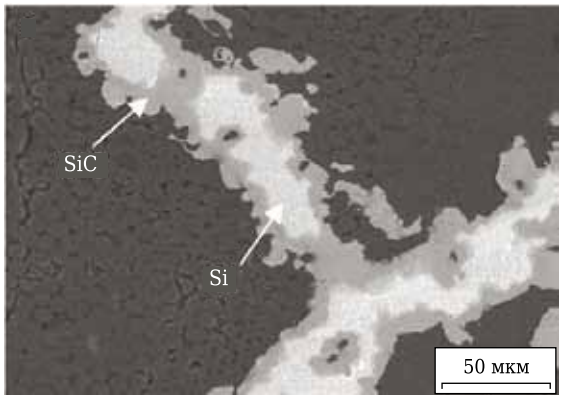

Рис. 3. Микроструктура магистральных межпучковых (межсегментарных) каналов. Темно-серое вокруг участков SiC и Si — углеродные волокна и кокс углеродной матрицы

рубленых пучков углеродных волокон. Установлено, что структура просилицированных образцов включает фазы первичного и вторичного SiC, остатки углеродной матрицы и свободного остаточного Si, а также углеродные волокна, которые частично могут замещаться SiC. Особенность микроструктуры таких КМК, подтверждающаяся и результатами элементного микроанализа, — наличие достаточно плотных защитных оболочек толщиной 15–20 мкм, окружающих пучки волокон. На стадии инфильтрации жидкий Si, почти не просачиваясь через коксовую оболочку, взаимодействует с ней с образованием кристаллического SiC. Внутри оболочки в межволоконном пространстве формируется матрица, состоящая преимущественно из коксового остатка начального полимерного связующего и содержащая лишь незначительное количество SiC. Таким образом, в этой модификации LSI, как правило, образуется неоднородная по объему КМК многокомпонентная матрица, содержащая фазы SiC, остатки углеродного кокса и свободного Si. Поэтому такие КМК обычно обозначаются как C_f/C–SiC-композиты.

Рис. 4. Сечение образца, полученного методом LSI карбонизированного углепластика: светло-серое — КМК; черное (участок в центре образца) — не прореагировавшие с Si области УУКМ

В методах LSI оптимальным будет такой процесс, при котором образуется практически беспористый КМК с однородной по объему матрицей с содержанием в ней SiC, близким к 100 %. Для получения такой матрицы в заготовке должно обеспечиваться стехиометрическое соотношение взаимодействующих веществ по реакции Si + C → SiC. Углерод, участвующий в этой реакции, представляет собой смесь исходного углеродного порошка (если он добавлялся в полимерное связующее) и кокса, образующегося в результате карбонизации полимерного связующего. Условие стехиометричности реакции образования SiC можно рассматривать как первое условие получения высококачественных композитов, не содержащих в матрице первичного углерода и остаточного Si. Второе условие получения беспористого композита: необходимо, чтобы пористость материала заготовки (для УУКМ — после карбонизации углепластика) была равна разности объемов SiC, образующегося при взаимодействии углерода с кремнием, и углерода, находящегося в композиции [9]. Как избыток порового объема (в среднем), так и увеличение размера сечения отдельных пор приводят к повышению объема свободного Si внутри КМК, недостаток объема пор — к преждевременной закупорке транспортных магистралей с образованием внутри КМК, непрореагировавших объемов малопрочной углеродной матрицы (рис. 4).

На практике реализовать такой процесс LSI применительно к силицированию заготовок на основе УУКМ практически невозможно из-за объемной сегментации КМК, которая исключает возможность участия в реакции карбидообразования углерода, находящегося внутри сегментов. Вместе с тем можно выделить несколько следующих подходов к частичному решению проблемы управления однородностью и фазовым составом матрицы.

1. Введение в исходное полимерное связующее порошков SiC и углеграфитовых материалов (кокс, сажа, графит и др.) различного фракционного состава, что является эффективным способом управления фазовым составом УУКМ для обеспечения полноты силицирования.

2. Использование полного или частичного (как добавление к основному «внешнему силицированию») «внутреннего силицирования» [10], когда в исходное полимерное связующее добавляется определенное количество порошка Si, который при температурах силицирования вступает в реакцию с углеродом карбонизированной матрицы с образованием во всем объеме заготовки достаточно однородной мелкопористой карбидкремниевой матрицы (рис. 5). Недостатками подхода являются повышенная пористость матрицы, так как объем образующегося SiC меньше суммы объемов участвующих в ре-

акции углерода и кремния, а также возможная деградация волокон в результате их контакта с расплавом Si в пучках.

3. Использование в качестве волокнистого каркаса хаотично-армированных структур, обеспечивающих получение УУКМ с более однородными и измельченными порами, и, как следствие, более однородное по объему заготовки протекание процесса силицирования.

4. Согласование температурно-временного режима процесса силицирования: температура и время протекания силицирования должны учитывать то, что лимитирующим фактором, определяющим толщину образующегося слоя SiC и, соответственно, количество остаточного Si, является низкая скорость твердофазной диффузии атомов C и Si через слой SiC, которая экспоненциально зависит от температуры.

5. Варьирование режимами формования углепластиковых заготовок (прежде всего давлением формования), что позволяет в широких пределах управлять плотностью и структурой пор карбонизированной заготовки, изменяя фазовый состав получаемого КМК [11].

6. Проведение дополнительных технологических операций с УУКМ, изменяющих его структуру и фазовый состав [12, 13]: обжиг и высокотемпературная термическая обработка при температурах выше 2000 °С, приводящая к графитации углеродной матрицы — повышению плотности матрицы, ее усадки и, соответственно, вскрытию закрытых пор; проведение одного или двух циклов дополнительного уплотнения с помощью пропитки полимерным связующим и карбонизации; проведение процессов дополнительного газофазного уплотнения пористых УУКМ пиролитическим углеродом (процессы CVI).

7. Выбор типа полимерного связующего из ряда используемых для получения углеродной матрицы и отличающихся выходом кокса в процессе пиролиза (например, фенолоформальдегидные, фурановые или каменноугольные и нефтяные пеки, имеющие массовый коксовый остаток в диапазоне от 50 до 90 %) и режимов карбонизации (температурно-временной режим и давление, влияющие на величину коксового остатка). Таким образом, существенно повысить выход кокса можно путем проведения процессов карбонизации при повышенном давлении (до 10 МПа) термобарического процесса [14].

Необходимо отметить, что ни один из перечисленных выше подходов, как самостоятельно, так и в комбинации с другими, не обеспечивает полного решения проблемы однородности процесса силицирования в объеме УУКМ. В наибольшей степени этому условию соответствует подход, основанный на процессе с полным «внутренним силицированием», когда получается достаточно однородная, но пористая матрица. Наличие в КМК сегментов, содержащих в большом количестве углеродную матрицу, создает определенные ограничения в применении таких композитов в условиях воздействия высоких температур и кислородсодержащих сред.

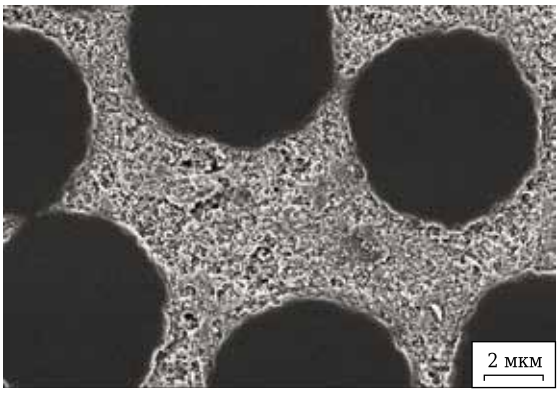

Рис. 5. Микроструктура образца, полученного методом полного «внутреннего силицирования»: черное — углеродные волокна; светло- и темно-серое — пористая SiC-матрица [10]

Проблема получения однородной по объему и с минимальной пористостью SiC-матрицы наиболее полно может быть решена в рамках модификации процесса LSI, основанного на способе введения углеродного наполнителя путем пропитки волокнистого каркаса суспензией, содержащей полимерную связку и порошки углеродных материалов и SiC [1, 15]. В соответствии с этой технологией из волокнистых материалов, пропитанных суспензией, формируются преформы заданной структуры армирования, которые подвергаются уплотнению и термообработке для отверждения полимерной связки. Матрица композита на данном этапе состоит из порошков SiC, углерода и полимерной связки. Во время высокотемпературного пиролиза часть связки превращается в пористую углеродную матрицу, которая позволяет сохранить форму заготовки. Окончательное уплотнение осуществляется путем инфильтрации этой пористой заготовки расплавом Si, в ходе которой Si вступает в реакцию с C в заготовке и формирует непрерывную SiC-фазу в матрице. Таким образом, может быть получен КМК с пористостью менее 2 об. %.

Особенностью данной технологии является то, что небольшое количество полимерной связки образует после пиролиза пористую матрицу, в которой равномерно распределены микрогранулы порошков C и SiC доступные для расплава Si в процессе силицирования. Таким образом, путем подбора соотношения объемов полимерной связки, порошков C и SiC, а также степени уплотнения полуфабриката можно обеспечить оба условия проведения процесса LSI, при котором образуется однородная по объему практически беспористая карбидкремниевая матрица [9] (рис. 6).

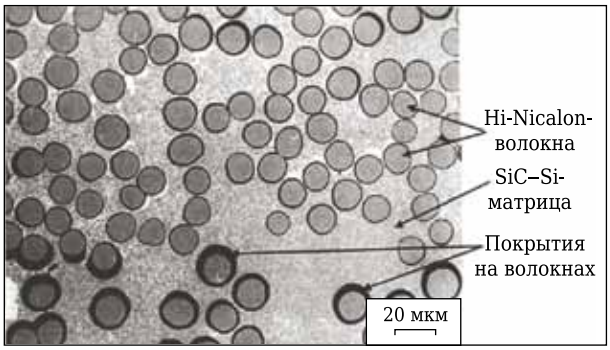

Рис. 6. Типичная микроструктура КМК на основе карбидкремниевых волокон, полученного по варианту LSI с пропиткой армирующего материала суспензией, содержащей углеграфитовый порошок [15]

Эффективная реализация данной модификации процесса LSI требует выполнения как минимум двух дополнительных условий.

1. В этой модификации процесса поверхность армирующих волокон становится доступной для контакта с расплавом Si, поэтому обязательным условием является нанесение на армирующие волокна защитных покрытий.

2. Необходимым условием получения практически чистой SiC-матрицы является полное преобразование углеграфитовых частиц в SiC в процессе их взаимодействия с расплавом Si. В работе [16] приводятся результаты изучения механизма реакции образования SiC на межфазной границе расплава Si и C, которые показали, что поверхностный слой SiC формируется до максимальной толщины (примерно 10–15 мкм), после чего рост слоя SiC практически приостанавливается. Таким образом, подобрав соответствующий размер углеграфитовых частиц, можно обеспечить высокую степень перехода C в SiC при контакте с расплавом Si. В работе [16] указывается на материал, полученный методом силицирования углеродной матрицы, в котором путем подбора гранулометрического состава графитовых частиц и степени уплотнения полуфабриката удалось получить керамику плотностью 3,1 г/см^3 с фазовым составом, включающим 95 % SiC и 5 % Si, при полном отсутствии остаточного C.

Еще один подход, обеспечивающий практически полный перевод C в матрице заготовки в SiC, описан в работе [17]. Здесь SiC образуется в результате реакции жидкого Si с пористым углеродным ксерогелем. Углеродные ксерогели — относительно новый класс технического C, обладающий уникальной пористой структурой с высокой удельной поверхностью (600–700 м^2/г) и тонкими стенками пор, что обеспечивает полное преобразование C в SiC при пропитке ксерогеля расплавом Si. Традиционный метод получения углеродных ксерогелей — карбонизация ксерогелей фенол-, резорцинол-, крезолформальдегидных и некоторых других смол [18]. В работе [17] пористый C образуется с помощью золь-гель процесса из резорцина и формальдегида с последующим пиролизом. Этот метод был выбран из-за возможности управления пористостью углеродного ксерогеля путем корректировки параметров синтеза (количество реагентов, природа и количество катализатора, параметры гелеобразования, сушки и пиролиза). Весь процесс получения КМК в данном методе состоит из следующих стадий: 1 — нанесение на поверхность УВ защитных покрытий из слоев пироуглерода и SiC методом CVI; 2 — пропитка волокнистой преформы суспензией, содержащей порошки B_4C и Al_2O_3 (вводятся в КМК для обеспечения «самозалечивающего» эффекта в процессе эксплуатации при высоких температурах в агрессивных средах [19]); 3 — введение в преформу растворов соответствующих компонентов и образование пористого углеродного ксерогеля; 4 — инфильтрация в волокнистую заготовку расплава Si, который взаимодействует с пористым C с образованием SiC-матрицы, связывающей все компоненты пористой заготовки (волокна и керамические порошки) в монолитный материал. Микроструктура матрицы заготовки была оптимизирована путем выбора такой пористости и размера пор углеродного ксерогеля, чтобы минимизировать содержание остаточного Si, при этом избежав явлений, связанных с преждевременной остановкой пропитки кремнием из-за перекрытия пор образующимся SiC. В результате расчетов и экспериментальных исследований было установлено, что оптимальная пористость углеродного ксерогеля должна быть не менее 42 %.

ДЕГРАДАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ И SiC-ВОЛОКОН ОТ РАСПЛАВА КРЕМНИЯ

Так как процесс LSI протекает при высокой температуре (выше 1500 °C), а расплав Si представляет собой очень агрессивную среду, то его контакт с армирующими волокнами приводит к их деградации. При контакте с УВ жидкий Si активно реагирует с ними с образованием поликристаллического SiC (рис. 7) [19]. Деградация армирующих волокон в процессе силицирования является одной из главных причин снижения механических характеристик КМК.

Наиболее остро эта проблема стоит для модификаций процессов LSI, в которых полуфабрикат для силицирования получают пропиткой волокнистых каркасов суспензией, содержащей порошки углеграфитовых материалов. При силицировании таких полуфабрикатов армирующие волокна практически открыты для контакта с расплавом Si, что требует принятия специальных мер по их сохранности. Негативное влияние этой проблемы может быть существенно сниже-

но за счет использования ряда подходов, обеспечивающих увеличение стойкости армирующих волокон к расплаву Si. В частности, к ним можно отнести следующие:

1. Использование наиболее термодинамически стабильных коррозионно- и жаростойких армирующих волокон [20]. Для УВ предпочтительной является замена карбонизованных УВ на более стойкие к расплаву Si графитизированные, как правило, высокомодульные УВ. Для КМК с карбидкремниевыми волокнами в наибольшей степени подходят стехиометрические SiC-волокна третьего поколения (например, волокна типа Hi-Nicalon S, Tyranno SA или Sylramic). Эти волокна обладают повышенной термостабильностью по сравнению с волокнами первого и второго поколения, что позволяет избежать деградации свойств волокон в ходе процесса получения КМК. Однако определенным ограничением для практического применения SiC-волокон третьего поколения являются их относительно малый объем производства и высокая стоимость.

2. Нанесение на поверхность волокон различными технологическими способами (газофазными, жидкофазными, золь-гель методами и др.) защитных моно- и многослойных покрытий. Наиболее распространенные материалы покрытий на УВ — это слои из углерода (пироуглерод, кокс), SiC и BN. Кроме того, могут быть использованы и другие покрытия — TaC, VC, TiC, B_4C, Si_3N_4, $MoSi_2$ или их комбинации [20–22]. Для SiC-волокон, используемых в технологии LSI, предлагается использовать комбинацию из слоев BN и Si_3N_4 (см. рис. 6) [15]. Данные покрытия могут параллельно решать и задачу защиты волокон от окисления в КМК, которые предназначены для эксплуатации при высоких температурах в окислительных средах. В любом случае к этим защитным покрытиям должен быть применен ряд требований, наиболее важными из которых являются [20]:

• обеспечение таких свойств защитных покрытий, которые, с одной стороны, имели бы хорошую адгезию к волокну (для сохранения его окислительной устойчивости), а с другой — возможность отслоения и вытягивания волокна из матрицы (для повышения вязкости разрушения КМК);

• подбор толщины покрытия, что связано с его сплошностью, трещиностойкостью и возможным снижением прочности;

• обеспечение близких значений ТКЛР покрытия и ТКЛР волокна и матрицы.

3. Для модификации метода LSI, в котором используются заготовки из УУКМ, основным способом защиты волокон является организация плотной коксовой оболочки вокруг пучков волокон в процессе сегментации углепластиковой заготовки при ее карбонизации. В результате, когда жидкий Si достигает пучков армирующих волокон, он в первую очередь вступает в химическую реакцию с углеродным коксом на их поверхности, образуя при этом SiC-пленку, ограничивающую проникновение Si внутрь пучков. Таким образом, при правильной организации коксовой оболочки для этой модификации метода LSI практически не требуется нанесение на поверхность волокон защитных покрытий. Эффективным способом повышения плотности коксовых оболочек является многостадийная пропитка волокнистого каркаса коксующимися составами. В работе [23] предложена двухэтапная пропитка: на первом этапе низковязким связующим, которое проникает внутрь пучков УВ, а на втором — более вязким связующим (включающим в том числе порошки C и SiC), которое остается на поверхности пучков. Такая схема, с одной стороны, создает плотную защитную коксовую оболочку на пучках УВ перед этапом силицирования, а с другой — обеспечивает совместность работы моноволокон в пучках через связь с полученной внутрипучковой углеродной матрицей, что способствует повышению механических характеристик конечного КМК.

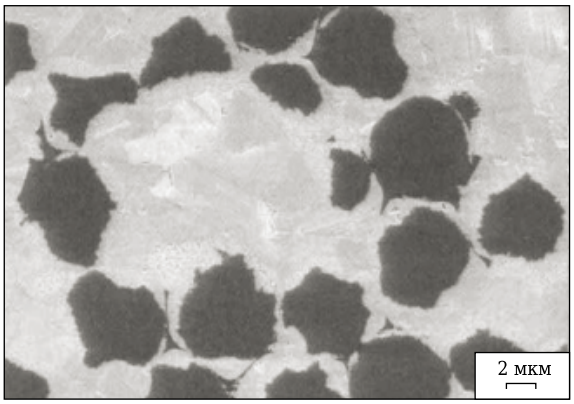

Рис. 7. Микроструктура образца, полученного методом LSI карбонизированного углепластика: светло-серое — SiC; белое — свободный кремний; черное — деградированные УВ

НАЛИЧИЕ МИКРОТРЕЩИН, ОТКРЫТЫХ И ЗАКРЫТЫХ ПОР

Этот вид технологических дефектов оказывает существенное влияние на эксплуатационные характеристики КМК, такие как герметичность и стойкость к окислению материала. Поры и микротрещины — это каналы, по которым агрессивная среда может проникать вглубь КМК, вызывая деградацию компонентов (прежде всего армирующих волокон) материала.

Несмотря на то, что КМК, полученные по технологиям LSI, как правило, по различным справочным данным, имеют заявленную закрытую пористость менее 1 %, реально она может

составлять 1–5 %. При использовании заготовок из УУКМ это обуславливается тем, что после процесса карбонизации углеродная матрица может иметь достаточное количество замкнутых пор, в которые не проникает расплав Si и не заполняет их. Для модификаций, основанных на пропитке волокнистого каркаса суспензией, большая часть пористости является результатом образования закрытых пор в пучках волокон на стадии газофазного нанесения защитных покрытий на волокна (процессы CVD), что делает их недоступными для суспензии и расплава Si на более поздних стадиях процесса [15].

Частично конечную пористость КМК можно снизить путем проведения высокотемпературной операции графитации углеродсодержащего полуфабриката. В результате этого процесса карбонизованный кокс графитизируется с увеличением плотности и уменьшением объема, что способствует вскрытию замкнутых пор и образованию сквозных транспортных поровых каналов для доставки расплава Si.

Можно выделить как минимум две причины возникновения микротрещин в объеме КМК. Во-первых, микротрещины образуются на этапах высокотемпературных процессов карбонизации углепластиковых полуфабрикатов (получение УУКМ) и последующего силицирования вследствие разности ТКЛР волокнистых и матричных (углеродный кокс, SiC, остаточный Si) компонентов КМК; во-вторых, вследствие объемного расширения кремния при затвердевании, что при его избытке в поровых каналах КМК может создавать достаточно большие растягивающие напряжения, которые в итоге могут приводить не только к образованию трещин в конечном КМК, но и к его полному разрушению.

Если на изделии из КМК присутствуют функциональные слои, например фрикционные, получаемые одновременно с керамическим композитом, то для этих слоев возможно появление характерного поверхностного растрескивания

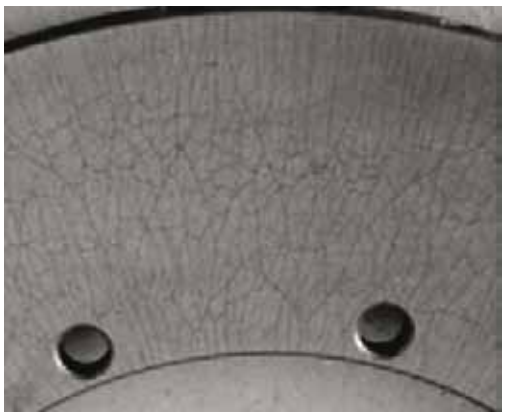

Рис. 8. Поверхностное растрескивание Si–SiC-фрикционного слоя на поверхности тормозного диска из C_f/SiC-композита

(рис. 8) [24]. Основная причина этого явления — существенное различие ТКЛР материала поверхностного слоя и базового КМК. Показано, что такого рода поверхностное растрескивание усиливается, если в качестве армирующего материала КМК используются тканевые или ленточные слоистые материалы, и снижается при применении дисперсных хаотично распределенных по объему материала армирующих волокон.

Как отмечается в работе [25], получению герметичных КМК, т. е. без наличия в них сквозных пор и микротрещин, способствует комплексное выполнение ряда условий и требований.

1. Приближение ТКЛР компонентов УУКМ (волокно, углеродный кокс) к ТКЛР SiC (~ $4 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}), что минимизирует внутренние напряжения в КМК на стадии охлаждения. Поэтому низкомодульные углеродные волокна, например типа Урал-ТМ-4, более предпочтительны, чем высокомодульные волокна, имеющие ТКЛР менее $3 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}.

2. Использование пористого углеграфитового материала заготовки с преобладанием пор размерами 80–120 мкм, что позволяет ограничить количество входящего в поры заготовки Si, а значит, создать лучшие условия для перевода его в SiC и тем самым ограничить количество свободного Si в КМК и, соответственно, уменьшить растягивающие напряжения при его затвердевании [25, 26].

3. Согласование температурно-временного режима процесса силицирования: температура и время протекания процесса должны быть достаточными для перевода большей части зашедшего в поры Si на этой стадии в SiC и тем самым получения КМК со сравнительно низким содержанием свободного Si.

4. Для устранения наружных микротрещин и повышения герметичности изделия из КМК на его поверхность могут наноситься шликерные покрытия [25] или их комбинация с газофазными покрытиями [27]. Формирование на поверхности изделия шликерного покрытия на основе композиции из мелкодисперсного порошка C или его смеси с SiC позволяет получить на изделии герметичное карбидкремниевое покрытие. При силицировании шликерное покрытие превращается в покрытие из реакционно-связанного или самосвязанного SiC, мелкие поры которого заполнены свободным Si, что придает герметичность карбидкремниевому покрытию.

Еще одним из методов борьбы с поверхностными трещинами после получения конечного КМК с покрытиями является введение в объем микротрещин керамических составов на базе полимерных суспензий или коллоидных растворов с наноразмерными керамическими частицами, например SiO_2 [28, 29]. После дополнительной операции пиролиза такие керамические составы залечивают микротрещины и защищают УВ от контакта с кислородсодержа-

щими средами при повышенных температурах эксплуатации. Аналогичная задача залечивания микротрещин может быть решена при использовании газофазных методов нанесения покрытий (процессы CVD) [27, 30].

ВНУТРЕННЕЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ И ПОВЕРХНОСТНОЕ ВСПУЧИВАНИЕ (ВЫКРАШИВАНИЕ) КОНЕЧНОГО КМК

Это наиболее серьезный тип дефектов КМК, который может возникать как на стадии карбонизации углепластика, так и на стадии силицирования. При карбонизации данная проблема характерна, как правило, для достаточно толстостенных изделий и является следствием температурно-временной несогласованности проведения этой операции. При определенных температурах карбонизации полимерных связующих выделяется большое количество летучих компонентов, которые, не успевая выходить на поверхность через образующиеся поровые каналы, создают внутри углепластикового полуфабриката растягивающие внутренние напряжения, которые могут вызывать межслоевые растрескивания, внутренние пузыри, поверхностное вспучивание (выкрашивание). Полученные дефекты в дальнейшем неустранимы.

Данная проблема на стадии карбонизации может решаться следующими путями.

1. Использование полимерных связующих с максимально возможным коксовым числом, т. е. уменьшением выделения летучих компонентов. Однако при этом следует учитывать, что данный подход приводит к уменьшению объема поровых каналов, что опять же уменьшает возможности выхода летучих компонентов и снижает возможности доступа расплава Si вглубь композита.

2. Оптимизация силовых режимов формования углепластиковых заготовок, обеспечивающих плотность заготовок спрессованного каркаса, при которой обеспечивается отсутствие структурных макродефектов (трещин и расслоений) на стадии карбонизации. В работе [7] показано), что большие значения плотности хаотично-армированной заготовки приводят к перепрессовке, в результате которой затрудняется отвод летучих соединений при карбонизации, что ведет к неизбежному возникновению трещин или расслоений (рис. 9).

3. Проведение операции карбонизации под давлением (термобарический процесс) для уменьшения выделения летучих соединений, что, как правило, приводит к существенному усложнению и удорожанию процесса получения изделий из КМК.

4. Увеличение временного режима процесса карбонизации связующих, который для крупногабаритных изделий может достигать

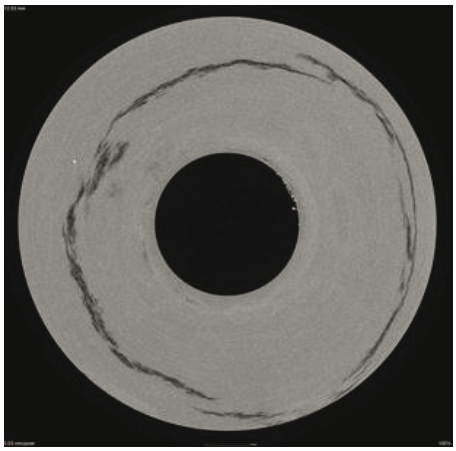

Рис. 9. Рентгеновская томограмма полуфабриката из УУКМ, полученного из углепластиковой заготовки с высокой плотностью

сотен часов. При этом следует учитывать, что, например, при карбонизации фенолформальдегидных связующих максимальное выделение летучих компонентов происходит в диапазоне 400–600 °С, а рекомендуемая скорость нагрева должна быть минимальна и не превышать единиц градусов в час [31].

5. Повышение межслоевой прочности за счет использования прошитых, плетеных или объемно-тканых волокнистых заготовок.

На стадии силицирования главной причиной возникновения таких серьезных дефектов является объемное расширение остаточного Si при затвердевании в случае его избытка в поровых каналах КМК.

Наиболее сложно эта проблема решается в случае реализации процесса LSI с совмещением в одну стадию процессов карбонизации и силицирования [23]. В этом случае дефекты, возникшие на стадии карбонизации, наследуются и усугубляются на стадии силицирования и наблюдается межслоевое растрескивание (рис. 10), в отличие от раздельного проведения процесса, когда заготовки с дефектами выбраковываются после стадии карбонизации.

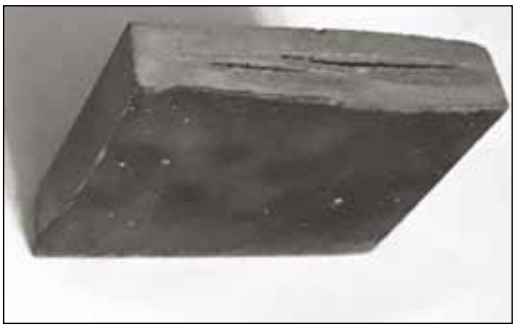

Рис. 10. Сечение образца из КМК, полученного по совмещенным в одну стадию процессам карбонизации и силицирования, с дефектом в виде межслоевого растрескивания

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены типовые технологические дефекты, характерные для методов получения КМК с SiC-матрицей, основанных на процессах LSI. Показано, что большинство дефектов являются следствием сложных физико-химических и теплофизических явлений, сопровождающих данные технологии. Для базовых технологических дефектов сформулированы практические рекомендации для их недопущения или минимизации их влияния на эксплуатационные характеристики конечного материала. Показано, что ряд рекомендаций, с одной стороны, являются общими для нескольких видов дефектов, а с другой — могут быть взаимоисключающими для других дефектов. Все это свидетельствует о необходимости проведения специальных исследований по оптимизации состава полуфабрикатов и режимов всех стадий технологического процесса — формования полимерного композита, карбонизации и силицирования — с целью получения КМК с минимальной дефектностью и максимально высокими эксплуатационными свойствами.

Библиографический список

1. ***Garshin, A. P.*** The state-of-art technologies for the fiber-reinforced composition materials with the ceramic refractory matrix (Review) / *A. P. Garshin, V. I. Kulik, S. A. Matveev, A. S. Nilov* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 148–161.

Гаршин А. П. Современные технологии получения волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей (Обзор) / *А. П. Гаршин, В. И. Кулик, С. А. Матвеев, А. С. Нилов* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 4. — С. 20–35.

2. **ГОСТ Р 56465–2015.** Системы космические. Материалы неметаллические на основе керамоматричных и углерод-углеродных композиционных материалов, применяемые в составе жидкостных ракетных двигателей малой тяги (ориентации и коррекции импульсов). Классификация. Номенклатура показателей.

3. ***Krenkel, W.*** Carbon fiber reinforced CMC for high-performance structures / *W. Krenkel* // International Journal of Applied Ceramic Technology. — 2004. — Vol. 1, № 2. — P. 188–200.

4. ***El-Hija, H. A.*** Development of C/C–SiC brake pads for high-performance elevators / *H. A. El-Hija, W. Krenkel, S. Hugel* // International Journal of Applied Ceramic Technology. — 2005. — Vol. 2, № 2. — P. 105–113.

5. ***Li, B.*** Low-cost preparation and frictional behaviour of a three-dimensional needled carbon/silicon carbide composite / *B. Li, L. Cheng, L. Yu* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29, № 3. — P. 497–503.

6. ***Станкус, С. В.*** Термические свойства германия и кремния в конденсированном состоянии / *С. В. Станкус, Р. А. Хайрулин, П. В. Тягельский* // Теплофизика высоких температур. — 1999. — Т. 37, № 4. — С. 559–564.

7. ***Елаков А. Б.*** Разработка технологии изготовления углерод-углеродного композиционного материала на основе нетканого окисленного полиакрилонитрила : дис. … канд. техн. наук / *А. Б. Елаков.* — Королев, 2018. — 144 с.

8. ***Kulik, V. I.*** The investigation of tribotechnical characteristics for composites based on carbide-silicon matrix / *V. I. Kulik, A. S. Nilov, A. P. Garshin* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2012. — Vol. 53, № 4. — P. 259–268.

Кулик, В. И. Исследование триботехнических характеристик композиционных материалов с карбидкремниевой матрицей / *В. И. Кулик, А. С. Нилов, А. П. Гаршин* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 8. — С. 45–56.

9. ***Гаршин, А. П.*** Конструкционные карбидокремниевые материалы / *А. П. Гаршин, В. В. Карлин, Г. С. Олейник, В. Н. Островерхов.* — Л. : Машиностроение (Ленингр. отд-ние), 1975. — 152 с.

10. ***Mentz J.*** Processing of porous C/SiC «via siliconizing» / *J. Mentz, M. Muller, H.-P. Buchkremer, D. Stover* // Proc. of International Conference on Carbon Materials «Carbon'01», Lexington, Ky, 14–19 July 2001. https://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2001_31.3.pdf.

11. ***Ершов, А. Е.*** Метод расчета фазового состава SiC–Si–C-материалов, получаемых силицированием углеродных матриц / *А. Е. Ершов, С. Л. Шикунов, В. Н. Курлов* // Журнал технической физики. — 2017. — Т. 87, вып. 6. — С. 888–895.

12. ***Крамаренко, Е. И.*** Получение и свойства фрикционных углерод-керамических материалов класса C/SiC / *Е. И. Крамаренко, В. В. Кулаков, А. М. Кенигфест* [и др.] // Изв. Самарского научного центра Российской академии наук. — 2011. — Т. 13, № 4 (3). — С. 759–764.

13. ***Костиков, В. И.*** Основы технологии углерод-углекарбидкремниевых композитов для изделий экстремальных условий эксплуатации / *В. И. Костиков, Н. М. Черненко, И. И. Сидоров* // Тр. 3-й Междунар. конф. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях», 13–17 сентября 2004 г., г. Кацивели, Украина, 2004. — С. 9, 10.

14. Композиционные материалы : справочник / В. В. Васильев, В. Д. Протасов, В. В. Болотин [и др.] ; под общ. ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского. — М. : Машиностроение, 1990. — 512 с.

15. ***Corman, G. S.*** Silicon melt infiltrated ceramic composites (HiPerCompTM) ; In Hanbook of ceramic composites / *G. S. Corman, K. L. Luthra* ; ed. by P. Narottam. — Bansal, Boston, Dordrecht, London : Kluver Academic Publishers, 2005. — 554 p.

16. ***Шикунов, С. Л.*** Получение композиционных материалов на основе карбида кремния силицированием углеродных матриц / *С. Л. Шикунов, В. Н. Курлов* // Журнал технической физики. — 2017. — Т. 87, вып. 12. — С. 1871–1878.

17. ***Magnant, J.*** Carbon fiber / reaction-bonded carbide matrix for composite materials — manufacture and characterization / *J. Magnant, L. Maillé, R. Pailler* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32, № 16. — P. 4497–4505.

18. ***Молчанов, В. В.*** Сорбенты и носители на основе нанопористых углеродных ксерогелей / *В. В. Молчанов, М. Н. Щучкин, В. И. Зайковский* [и др.] // Кинетика и катализ. — 2008. — Т. 49, № 5. — С. 734–740.

19. ***Muller, M.*** Origin and effect of fiber attack for the processing of C/SiC / *M. Muller, J. Mentz, P. H. Buchkremer, D. Stover* : in High temperature ceramic matrix composite by W. Krenkel [et al.] (eds). — 2001. — P. 66–72.

20. ***Garshin, A. P.*** Main areas for improving refractory fiber-reinforced ceramic matrix composite corrosion and heat resistance (Review) / *A. P. Garshin, V. I. Kulik, A. S. Nilov* // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 673–682.

Гаршин, А. П. Основные направления повышения коррозионно- и жаростойкости огнеупорных волокнисто-армированных керамоматричных композитов / *А. П. Гаршин, В. И. Кулик, А. С. Нилов* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 49–59.

21. ***Бакланова, Н. И.*** Интерфейсные покрытия на армирующих углеродных и карбидокремниевых волокнах для композитов с керамической матрицей : дис. … докт. хим. наук / *Н. И. Бакланова*. — Новосибирск, 2011. — 380 с.

22. ***Kobayashi, K.*** High temperature oxidation of carbon/SiC/B_4C composite in different atmospheres / *K. Kobayashi, K. Maeda, H. Sano, Y. Uchiyama* // Tanso. — 1992. — Vol. 151. — P. 20–26.

23. **Пат. 2337083 Российская Федерация**. Способ получения волокнисто-армированного углерод-карбидокремниевого композиционного материала / Кулик В. И., Нилов А. С., Загашвили Ю. В., Кулик А. В., Рамм М. С. ; заявл. 07.06.06 ; опубл. 27.10.08, Бюл. № 30.

24. ***Krenkel, W.*** Ceramic matrix composites for high performance friction applications / *W. Krenkel, N. Langhof* // In Proceedings of the IV Advanced Ceramics and Applications Conference, 2017. — P. 13–28.

25. **Пат. 2480433 Российская Федерация**. Способ изготовления герметичных изделий из углерод-карбидокремниевого материала / Синани И. Л., Бушуев В. М., Бутузов С. Е. ; заявл. 08.07.11 ; опубл. 27.04.13, Бюл. № 12.

26. ***Породзинский, И. А.*** Высокоплотные карбид-кремниевые материалы с регулируемым фазовым составом : дис. … канд. техн. наук / *И. А. Породзинский*. — Москва, 2015. — 146 с.

27. **Пат. 2471707 Российская Федерация**. Способ изготовления герметичных изделий из углерод-углеродного или углерод-карбидокремниевого композиционного материала / Синани И. Л., Бушуев В. М., Бутузов С. Е. ; заявл. 20.01.11 ; опубл. 10.01.13, Бюл. № 1.

28. ***Nam, K. W.*** Effect of crack healing of SiC according to times of SiO_2 colloid coating / K. W. Nam // Journal of Powder Technology. — 2013. — Article ID 695895. — 5 p.

29. **Пат. 2008/007411 WO.** Braking band composite structure of a brake disk / Goller R. S., Mauri B., Orlandi M. ; опубл. 17.01.2008.

30. ***Courtois, C.*** Protection against oxidation of C/SiC composites: oxidation behaviour of CVD TiB_2 coated substrates / *C. Courtois, J. Desmaison, H. Tawil* // Journal de Physique IV Colloque, 1993. — Vol. 3. — P. 843–853.

31. ***Фиалков, А. С.*** Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / *А. С. Фиалков*. — М. : Аспект Пресс, 1997. — 718 с. ■

Получено 23.03.19
© А. П. Гаршин, В. И. Кулик, А. С. Нилов, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ